

明 細 書

複合黒色酸化物粒子、その製造方法、黒色塗料及びブラックマトリックス
技術分野

[0001] 本発明は複合黒色酸化物粒子、その製造方法、黒色塗料及びブラックマトリックスに関する。詳しくはコバルト、銅、及びマンガンの酸化物を含み、塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用等の黒色顔料として好適な複合黒色酸化物粒子に関する。特に、ブラックマトリックス用着色組成物やプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等の前面板の黒色電極、遮光層形成用に好適である、黒色度に優れた複合黒色酸化物粒子、その製造方法、黒色塗料及びブラックマトリックスに関する。

背景技術

[0002] 塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用等に用いられる黒色顔料は、黒色度、色相、着色力、隠ぺい力等の特性に優れ、かつ安価であることが求められており、カーボンブラック、マグネタイトをはじめとする酸化鉄系顔料、その他複合酸化物顔料が、用途に応じて利用されている。

[0003] 昨今、上記いずれの分野においても、黒色顔料に要求されることは、高性能化、高品質化のみにとどまらない。例えば、金属酸化物を主成分とする黒色顔料においては、単に黒色度に優れているのみならず、ブラックマトリックス形成の際の焼成時に要求される耐酸化性や、樹脂や溶媒等を用いて塗料化する際に要求されるビヒクル中での分散性、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性等に優れたものが求められている。このような金属酸化物を主成分とする黒色顔料の代表例としては、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化銅といった単独組成の金属酸化物粒子や、Cu-Cr系、Cu-Mn系、Cu-Cr-Mn系、Cu-Fe-Mn系、Co-Mn-Fe系、Co-Fe-Cr系等の複合酸化物粒子が挙げられる。

[0004] 上記単独組成の金属酸化物粒子においては、粒子径が大きいものは黒色度が高いものの、サブミクロンレベルの粒子となると褐色を呈し、あるいは、そのようなレベルの粒子の製造が困難である。

[0005] また、複合酸化物粒子においても、黒色顔料に求められる性能上、一長一短があ

る。まず、Cu-Cr系やCu-Cr-Mn系のように、成分としてクロムを含んでいる場合、クロムの毒性上の問題に加え、サブミクロンレベルの粒子の製造が困難である。

[0006] また、Cu-Mn系の複合酸化物粒子(特許文献1参照)の場合、粒子の微粒化は容易だが、形状が不定形化し易く、粒子の凝集が生じ易く、塗料化した際の分散性や塗膜の平滑性に劣る。

[0007] 同じく特許文献1に開示されているようなCu-Fe-Mn系の複合酸化物粒子の場合、黒色度が高く、形状が均整で分散性に優れている。Co-Mn-Fe系の複合酸化物粒子(特許文献2参照)の場合、形状が均整で分散性に優れている。しかし、いずれも鉄を含有していることに起因して(黒色度を Fe^{2+} に依存しており経時劣化し易い)、耐候性に劣っており、耐酸性にも劣るとも言われている。

[0008] 以上述べたように、金属酸化物を主成分とする黒色顔料として、より黒色度、耐酸化性、塗料化時の分散性、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性に優れた材料については、満足のゆくものが未だ見出されていないのが実情である。

[0009] 上述の従来技術とは別に、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等のブラックマトリックスオンアレイ型高遮光性膜形成においては、電極間の導通防止の為、当該膜は高電気抵抗であることが要求されている。従って、当該膜の形成に用いられる黒色顔料も必然的に高電気抵抗であることが好ましいのは言うまでもない(特許文献3参照)。黒色顔料に求められる高電気抵抗性についても、従来の金属酸化物では十分な水準であるとは言えず、更なる高抵抗な素材が求められている。

[0010] 特許文献1:特開平9-237570号公報

特許文献2:特開平10-231441号公報

特許文献3:特開2000-162643号公報

発明の開示

[0011] 従って、本発明の目的は、主に塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用の黒色顔料として好適な複合黒色酸化物粒子、及びその製造方法を提供することにある。特に、ブラックマトリックス用着色組成物やプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等の前面板の黒色電極、遮光層形成用に好適な複合黒色酸化物粒子、及びその製造方法を提供することにある。更に、黒色度、耐酸化性、塗料化時の分散性、

該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性に一層優れた複合黒色酸化物粒子、及びその製造方法を提供することにある。

[0012] 本発明者等は、各種金属酸化物を主成分とする材料を鋭意検討した結果、特定のCo-Cu-Mn系複合酸化物粒子が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] 即ち、本発明の複合黒色酸化物粒子は、コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなる。銅／コバルトのモル比は0.1～0.5であり、かつマンガン／コバルトのモル比は0.2～1.0である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明の好ましい一実施形態を説明する。第1の実施形態の複合黒色酸化物粒子は、コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなり、銅／コバルトのモル比が0.1～0.5であり、かつマンガン／コバルトのモル比が0.2～1.0である。

[0015] 本発明の複合黒色酸化物粒子を検討するにあたって、本発明者らがさまざまな系(組成)の複合黒色酸化物粒子を生成したところによると、その多くは板状、あるいは不定形の形状を呈するものが得られることを知見している。例えば、Co-Mn系、Co-Cu系、Co-Mn-Fe系等の複合黒色酸化物粒子においては板状の粒子が得られ易い。Mn-Cu系、Mn-Cu-Ni系、Co-Fe-Cr系等の複合黒色酸化物粒子においては不定形状の粒子が得られ易い。粒子の形状が板状である場合、その形状はある程度均整なものもあるものの、塗料化した際の分散性は粒状、特に球状あるいは擬球状を呈するCo-Cu-Mn系の複合黒色酸化物粒子に比べると、はるかに劣るものであった。また、不定形状を呈する粒子に至っては、塗料化した際の分散性もさることながら、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性にも劣ることが判明している。

[0016] 従って、本発明者らは、まず複合黒色酸化物粒子の形状が粒状、特に球状あるいは擬球状を呈するものについて検討を進め、Cu-Fe-Mn系、Co-Cu-Mn系の複合黒色酸化物粒子においてそれが達成されることを知見した。Cu-Fe-Mn系の複合黒色酸化物粒子は、塗料化した際の分散性や該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性が良好のみならず、黒色度も優れている。しかし、耐酸化性の面で劣っており、酸化により変色や退色する。

- [0017] このようなことから、Co-Cu-Mn系の複合黒色酸化物粒子が好ましいことが判明した。しかし、この組成であつても本発明が求める全ての課題を満足し得る訳ではない。そこで、本発明者らはそれら成分の量比に着目した。
- [0018] まず、本実施形態における銅／コバルトのモル比は0.1～0.5、特に0.15～0.45であることが重要である。このモル比が0.1未満の場合、得られる粒子は粗大化しやすくなり、塗料化した際の着色性に劣る。このモル比が0.5を超える場合、不定形粒子が発生しやすくなり、塗料化した際の分散性、黒色度に劣る。
- [0019] また、本実施形態におけるマンガン／コバルトのモル比は0.2～1.0、特に0.3～0.9であることが重要である。このモル比が0.2未満の場合、得られる粒子が板状等の不定形になりやすく、塗料化した際の分散性が劣り、該塗膜の着色性も劣る。このモル比が1.0を超える場合も、得られる粒子が板状等の不定形になりやすい。また、微細化する傾向にあり、粒子の赤みが強くなる。
- [0020] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、結晶構造としてスピネル型または逆スピネル型をとることが多い。そのような結晶構造は、黒色度や色相の点でも他の結晶構造に比べ優れており、好ましい。複合黒色酸化物粒子が、スピネル型や逆スピネル型の結晶構造を有するか、それともそれ以外の結晶構造を有するかは、XRDによって判断できる。また複合黒色酸化物粒子が、スピネル型、逆スピネル型のどちらの結晶構造を有するかは、メスバウアー分光法によって判断できる。尤も本発明においては、複合黒色酸化物粒子が、スピネル型か逆スピネル型の何れかの結晶構造を有することが重要であつて、スピネル型の結晶構造であるか、逆スピネル型の結晶構造であるかはそれほど重要ではない。
- [0021] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、平均粒径が0.05～0.15 μm であると好ましい。このように微細な複合黒色酸化物粒子であれば、塗料化した際の塗膜の表面平滑性に優れ、該塗膜の光沢度が高くなる。
- [0022] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、吸油量が40ml/100g以下であることが好ましい。この吸油量が40ml/100gを超える場合、粒子の形状が不定形であること等に起因して凝集粒子が多く、その結果、塗料化した際の分散性に劣る。
- [0023] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、BETによる比表面積が10～40 m^2/g であ

ると好ましい。BETによる比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満である場合、粒子自体が大きすぎて、塗料化した際の着色性が不良となるおそれが生じる。 $40\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合、塗料化して、塗料化した際の塗膜の表面平滑性に劣るばかりか、粒子が微細すぎて黒色度が低下するおそれがある。

[0024] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、(SEM写真によるフェレ径の標準偏差) / (SEM写真によるフェレ径の平均粒子径) $\times 100(\%)$ で得られる変動係数が40%以下であることが好ましい。この変動係数が40%を超える場合、粒子の粒度分布が広すぎて、凝集粒子が多すぎたり、粗粒が多すぎたりして、塗料化した際の分散性や塗膜の平滑性に劣る。

[0025] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、JIS K5101-1991に準拠した粉体の黒色度及び色相測定において、色差計によるL値が20以下、a値が0.1以下、b値が0.1以下であることが好ましい。これらの数値が上記条件を満たさない場合、黒色度が低く、色相も赤味や黄味が強く、黒色顔料として不具合である。

[0026] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、空気中で 180°C 、2時間の熱処理を行う前後の試料について、黒色度および色相値より、 $(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ で求められる ΔE 値が0.5以下であると好ましい。この ΔE が0.5を超えると、耐酸化性に劣ったものとなる。

[0027] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、酸化チタンを用いた着色力測定において、色差計によるL値が35以下、a値が-0.5以下、b値が-3.5以下であることが好ましい。これらの数値が上記条件を満たさない場合、黒色度が低く、色相も赤味や黄味が強く、黒色顔料として不具合である。

[0028] 次に、本実施形態の複合黒色酸化物粒子の好ましい製造方法について述べる。本実施形態の黒色複合酸化物粒子の製造方法は、コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調整した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し金属水酸化物スラリーを得て、得られた金属水酸化物スラリーをpH10～13に維持し、温度 40°C 超、 60°C 以下で酸化して前駆体スラリーを得て、得られた前駆体スラリーを $80\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲まで昇温して熟成し、固液分離後、温度 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とするものである。

- [0029] 本製造方法においては、コバルト、銅、及びマンガンの水溶性塩を用いて混合水溶液を調製する際の、コバルト、銅、及びマンガンの組成比が重要である。具体的には、銅／コバルトのモル比が0.1～0.5、特に0.15～0.45であることが重要である。また、マンガン／コバルトのモル比が0.2～1.0、特に0.3～0.9であることが重要である。使用する金属塩を水溶液中に溶解させるためには、水溶液の温度を30～60℃にすることが好ましい。30℃未満であると、未溶解の金属塩が水溶液中に残る可能性が高く、水酸化アルカリと混合して複合水酸化物を形成する際に、不均一な組成の水酸化物が形成される恐れがある。60℃超であると、核の大きさが不均一になりやすく、最終的に得られる複合酸化物粒子のサイズもばらつくことが推測される。
- [0030] 混合水溶液の調製に用いられるコバルト、銅、及びマンガンの金属塩は、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物等、水溶性であれば特に限定されるものではなく、反応系の液性に合ったものを使用すれば良い。混合水溶液中の金属イオン濃度は、生産性を考慮すれば総イオン濃度で0.5～2.0mol/L程度に調製すれば良い。
- [0031] こうして得られたコバルト、銅、及びマンガンの水溶性塩からなる水溶液と水酸化アルカリを中和混合して、コバルト、銅、及びマンガン混合の水酸化物スラリーを生成させる。
- [0032] この中和に用いる水酸化アルカリは、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の苛性アルカリが好ましい。中和混合については、いかなる混合態様でも良いが、コバルト、銅、及びマンガンの水溶性塩水溶液に水酸化アルカリを添加するのが好ましい。水酸化アルカリの添加を60～120分間の間に行えば、均一な組成の水酸化物核粒子が得られる。添加時間が60分より短いと不均一な組成の水酸化物が形成されたり、不定形粒子が発生しやすい。120分を超える場合、均一な組成の水酸化物が形成されるが、核の成長も進行し、不定形状粒子が発生しやすい傾向にある。
- [0033] 得られた水酸化物スラリーのpHを10～13の範囲で調整し、適当な酸化剤（例えば過酸化水素等）添加や、酸素含有ガス（好ましくは空気）の吹き込みを行うことで、スラリー中に黒色複合酸化物粒子を生成させる。反応の際のpHが10未満の場合、粒子成長が進行にくく微粒化しやすい。また、pHが13を超える場合は、粒子が不定形になりやすい。この際の反応温度は40℃超、60℃以下とする。40℃以下であると粒

子が微粒化して黒色度が低下する恐れがある。60℃を超える場合、不定形状粒子の発生が多発しやすい。

[0034] 酸化反応は、スラリー中の酸化還元電位が平衡に達するまで続ける。こうして得られたスラリーを80〜150℃まで昇温する。昇温後、80〜100℃で1〜6時間攪拌するか、又はオートクレーブ等を用いて100〜150℃で処理して、スラリー中の黒色複合酸化物粒子の熟成を行う。この熟成は、反応を進行させて粒状の粒子を形成させるために重要である。熟成温度が80℃未満(オートクレーブを用いる場合は100℃未満)の場合、反応がなかなか進行しないために粒状の粒子を形成させることができず、不定形粒子が発生しやすい。100℃超(オートクレーブを用いる場合は150℃超)の場合、反応速度が速いことに起因して、得られる粒子の粒度分布が広くなり、好ましくない。

[0035] 熟成の完了した黒色複合酸化物粒子を含むスラリーは、常法の濾過、洗浄、脱水を経て、50〜120℃にて乾燥を行った後粉砕する。粉砕された黒色複合酸化物粒子を400〜700℃にて1時間超、3時間以下で熱処理させ、形態を安定化させる。熱処理時間が1時間以下であると酸化物の形態が安定しないため、色相が悪くなる恐れがある。3時間を超えると粒子間焼結の影響により着色力が低下する恐れがある。熱処理の温度が400℃未満では、酸化物の形態が安定せず、各種特性の安定性に欠けるおそれがある。700℃を超える場合、過剰な熱負荷により、黒色度や色相が不良となるおそれがある。熱処理時の雰囲気は大気中、あるいは不活性ガス雰囲気下、いずれでも構わない。熱処理後の黒色複合酸化鉄粒子は、一部凝集が見られることがある。その場合には常法の解砕処理を加えれば良い。

[0036] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子を用いて、塗料化した黒色顔料、そしてそれを用いて得られたブラックマトリックス、プラズマディスプレイ、あるいはプラズマアドレス液晶は、黒色度、耐酸化性、焼成被膜の均一性や光沢性に優れている。

[0037] 次に、本発明の第2の実施形態を説明する。なお、第2の実施形態に関し特に説明しない点については、第1の実施形態に関する説明が適宜適用される。本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、第1の実施形態の複合黒色酸化物粒子が、更にケイ素を含むものである。ケイ素の含有量は、該酸化物粒子に対して0.1〜3質量%である。

。即ち、第2の実施形態の複合黒色酸化物粒子は、コバルト、銅、マンガン及びケイ素の酸化物からなり、銅／コバルトのモル比が0.1～0.5であり、マンガン／コバルトのモル比が0.2～1.0であり、かつケイ素を酸化物粒子全体に対して0.1～3質量%含有するものである。

[0038] コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなる本発明の複合黒色酸化物粒子がさらにケイ素を含有することで、塗料化した際の塗膜の表面平滑性が向上するという効果が奏される。また、色相の熱劣化が抑制されるという効果が奏される。

[0039] ケイ素は粒子内部または粒子表面のいずれかに存在すればよい。ケイ素の含有量は酸化物粒子に対して0.1～3.0質量%、特に0.2～2.0質量%であることが重要である。0.1質量%未満であると塗膜を作成した際の表面平滑性を向上させる効果が乏しく、3.0質量%を超えると、比表面積の増大を招いて塗料化した際の塗膜の表面平滑性を低下させ、黒色度、色相も悪化させる。

[0040] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、色差計による反射率(20度)が40%以上であることが好ましく、60%以上であるとより好ましい。この反射率が40%未満の場合、塗料化された際の塗膜の光沢性が劣るものとなる。

[0041] 次に、本実施形態の複合黒色酸化物粒子の好ましい製造方法について述べる。本実施形態の黒色複合酸化物粒子は、コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調製した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し金属水酸化物スラリーを得て、得られた金属水酸化物スラリーをpH10～13に維持しながら酸化し前駆体スラリーを得て、得られた前駆体スラリーに水可溶性ケイ酸塩の水溶液を添加してpH6～10に調整し、固液分離後、温度400～700℃で熱処理することで得られる。

[0042] 金属水酸化物スラリーの酸化反応までは、先に述べた第1の実施形態に係る製造方法と同様に行うことができる。酸化反応は、スラリー中の酸化還元電位が平衡に達するまで続ける。酸化反応によってコバルト、銅、及びマンガンの酸化物を含む前駆体スラリーが得られる。得られた前駆体スラリーに水可溶性ケイ酸塩の水溶液を添加する。その添加の前に、前駆体スラリーを80～150℃まで昇温し、その後、80～100℃で1～6時間攪拌するか、オートクレーブ等を用いて100～150℃で処理して、スラ

リー中の黒色複合酸化物粒子の熟成を行っても良い。

- [0043] この熟成により、反応を進行させて粒状の粒子を形成させることができるので好ましい。この際の処理温度が80℃未満(オートクレーブを用いる場合は100℃未満)の場合、反応がなかなか進行しないために粒状の粒子を形成させることができず、不定形粒子が発生しやすい。100℃超(オートクレーブを用いる場合は150℃超)の場合、反応速度が速いことに起因して、得られる粒子の粒度分布が広くなり、好ましくない。
- [0044] 得られた前駆体スラリーに、水可溶性ケイ酸塩の水溶液を添加してpH6〜10に調整しながら、攪拌混合する。この添加の際のpHが6未満の場合やpH10を超える場合は、粒子表面に被膜形成が進行しにくい。水可溶性ケイ酸塩の水溶液は、30〜120分かけて添加して、添加後30〜120分かけて攪拌混合するのが好ましい。その後は第1の実施形態に係る製造方法と同様の手順により熱処理を行い、目的とする複合黒色酸化物粒子を得る。
- [0045] ところで、上記の複合黒色酸化物粒子の製造方法において、前駆体スラリーを固液分離する前に水可溶性ケイ素塩の水溶液を添加する代わりに、当初のコバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩に、水可溶性ケイ素塩を添加することでも、本発明の複合黒色酸化物粒子を製造することができる。即ち、第2の実施形態の複合黒色酸化物粒子は、コバルト、銅、マンガン水溶性塩及び水可溶性ケイ酸塩の水溶液を用いて調製した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し金属水酸化物スラリーを得て、得られた金属水酸化物スラリーをpH10〜13に維持しながら酸化し前駆体スラリーを得て、得られた前駆体スラリーを固液分離後、温度400〜700℃で熱処理することでも得られる。
- [0046] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子を用いて、塗料化した黒色顔料、そしてそれを用いて得られたブラックマトリックス、プラズマディスプレイ、あるいはプラズマアドレス液晶は、黒色度や色相の熱劣化抑制の面で優れている。そのみならず、塗料化した黒色顔料は、特に塗膜の表面平滑性に優れている。
- [0047] 次に、本発明の第3の実施形態を説明する。なお、第3の実施形態に関し特に説明しない点については、先に述べた第1及び第2の実施形態に関する説明が適宜適用される。本実施形態の複合黒色酸化物粒子は、第1の実施形態の複合黒色酸化物

粒子の表面にAl酸化物が被覆されているものである。即ち、第3の実施形態の複合黒色酸化物粒子は、コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなり、銅／コバルトのモル比が0.1～0.5であり、マンガン／コバルトのモル比が0.2～1.0であり、かつ粒子表面にAl酸化物が被覆されたものである。

- [0048] 本実施形態においては、複合黒色酸化物粒子の表面がAl酸化物で被覆されていることで、複合黒色酸化物粒子の高電気抵抗性を実現している。Al含有量は、粒子全体に対して0.05～3質量%、特に0.2～2.8質量%であると好ましい。この含有量が0.05質量%未満である場合には、目的とする高電気抵抗化の効果が小さく、3質量%を超えると黒色度、分散性の低下を招く。
- [0049] 粒子表面の被覆中に、P又はSi化合物が含有されていると、分散性を維持した状態で、電気抵抗を更に向上させることができ、好ましい。AlとPの総含有量は、粒子全体に対して0.1～6質量%、特に0.4～4質量%が好ましい。AlとSiの総含有量は、粒子全体に対して0.1～6質量%、特に0.4～4質量%が好ましい。上記含有量が下限未満である場合、高電気抵抗化の効果が小さく、上限を超える場合、黒色度の低下および分散性、表面平滑性の低下を招く。
- [0050] 上述の通り、本実施形態の複合黒色酸化物粒子は高電気抵抗のものである。複合黒色酸化物粒子の電気抵抗は $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上であると好ましい。ここで、電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 未満である場合、ブラックマトリックス用途に用いた際の電極間の導通防止を改善することが困難である。
- [0051] 次に、本実施形態の複合黒色酸化物粒子の好ましい製造方法について述べる。本実施形態の黒色複合酸化物粒子は、コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調製した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し金属水酸化物スラリーを得て、得られた金属水酸化物スラリーをpH10～13に維持して、温度40℃超、60℃以下で酸化し前駆体スラリーを得て、得られた前駆体スラリーを80～150℃の範囲まで昇温して熟成した後、水可溶性アルミニウム塩の水溶液を添加してpH5～9に調整した後、固液分離し、温度400～700℃、1時間超、3時間以下で熱処理して得られる。
- [0052] 金属水酸化物スラリーの酸化反応までは、先に述べた第1の実施形態に係る製造

方法と同様に行うことができる。酸化反応は、スラリー中の酸化還元電位が平衡に達するまで続ける。こうして得られたスラリーを80〜150℃まで昇温する。昇温後、80〜100℃で1〜6時間攪拌するか、オートクレーブ等を用いて100〜150℃で処理して、スラリー中の黒色複合酸化物粒子の熟成を行う。この熟成は、反応を進行させて粒状の粒子を形成させるために重要である。この際の処理温度が80℃未満(オートクレーブを用いる場合は100℃未満)の場合、反応がなかなか進行しないために粒状の粒子を形成させることができず、不定形粒子が発生しやすい。100℃超(オートクレーブを用いる場合は150℃超)の場合、反応速度が速いことに起因して、得られる粒子の粒度分布が広くなり、好ましくない。

- [0053] 熟成の完了した黒色複合酸化物スラリーに、水可溶性アルミニウム塩水溶液を添加し、pHを5〜9に調整する。水可溶性アルミニウム塩の添加量は、Alの含有量が粒子全体に対して0.05〜3質量%となるように調整すれば良い。水可溶性アルミニウム塩水溶液添加の際は、特にその態様に拘らないが、粒子表面に均一な被膜形成を行う為に、30〜120分間かけて徐々に添加するのが良い。
- [0054] pHの調整において、pHが5未満の場合や9を超える場合は、粒子表面への被膜形成が進行しにくい。用いられる水可溶性アルミニウム塩としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0055] 水可溶性アルミニウム塩の添加に続き、水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液を添加してpH6〜10に調整しても良い。この操作によって、P又はSi化合物を含有したAl酸化物層を粒子表面に被覆させることができる。リン化合物又はケイ素化合物の添加量は、得られる複合黒色酸化物粒子表面の被覆中におけるAlとPの総含有量又はAlとSiの総含有量が、先に述べた範囲となるように調整すれば良い。水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液は、水可溶性アルミニウム塩水溶液の添加の場合と同様、30〜120分間かけて徐々に添加するのが良い。その後は第1の実施形態に係る製造方法と同様の手順により熱処理を行い、目的とする複合黒色酸化物粒子を得る。
- [0056] 水可溶性アルミニウム塩添加後で且つ水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液の添加前のpHは、水可溶性アルミニウム塩のみの添加の場合

と同様の理由で、5～9の範囲に調整するのが好ましい。

- [0057] また、水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液を添加する場合、その添加後のpHは、水可溶性アルミニウム塩添加の場合と同様の理由で6～10に調整する。ここで用いられる水可溶性リン化合物としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、第一リン酸アンモニウム等のリン酸塩、正リン酸、亜リン酸等が挙げられる。水可溶性ケイ素化合物としては、ケイ酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0058] なお、水可溶性アルミニウム塩と、水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液とを、あらかじめ混合して添加した場合は、アルミニウムと、リン又はケイ素との混合水酸化物が析出分離し、粒子表面への被覆が形成されにくい。また、水可溶性アルミニウム塩と水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液とを同時に添加した場合も、粒子表面への被覆形成が不均一となりやすい。
- [0059] 本実施形態の複合黒色酸化物粒子を用いて、塗料化した黒色顔料、そしてそれを用いて得られたブラックマトリックス、プラズマディスプレイ、あるいはプラズマアドレス液晶は、黒色度、耐酸化性、焼成被膜の光沢性に優れ、かつ高電気抵抗となる。
- [0060] 以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。
- [0061] 〔実施例1-1〕
- 硫酸コバルト7水塩830g、硫酸銅5水塩224g 硫酸マンガン5水塩324gを温度45℃、6リットルの水に投入、攪拌して溶解した。次に、この混合水溶液に苛性ソーダ1 mol/L水溶液7.1リットルを約90分かけて添加し、得られた水酸化物スラリーのpHが12になるように調整した。添加完了後の液温は50℃だった。調整が完了して30分後、液温を50℃に維持しながら、エアーを3リットル/分の割合で約2時間吹き込んだ。その後、反応液の攪拌を続け、約60分で85℃まで昇温し、その後1時間保持した。1時間保持後、生成した複合酸化鉄粒子スラリーを濾過、洗浄して、洗浄ケーキを80℃で10時間乾燥した。乾燥品を粉碎し、大気中で、600℃、2時間の焼成を行って、粒子径0.07 μm 、BET24m²/gの複合酸化鉄粒子を得た。
- [0062] <評価方法>
- (a) Co、Cu、及びMn含有率;試料を溶解し、ICPにて測定した。
- (b) 平均粒径;SEM(走査型電子顕微鏡)で10万倍の写真を撮影し、200個の粒

子のフェレ径を測定した。

(c) 比表面積; 島津-マイクロメリティックス製2200型BET計にて測定した。

(d) 吸油量; JIS K 5101に準拠して行った。

(e) 黒色度、色相; 粉体の黒色度測定はJIS K5101-1991に準拠して行った。試料2.0gにヒマシ油1.4ccを加え、フーバー式マーラーで練り込んだ。この練り込んだサンプル2.0gにラッカー7.5gを加え、さらに練り込んだ後これをミラーコート紙上に4milのアプリーケーターを用いて塗布した。乾燥後、色差計(東京電色社製、カラーアナライザーTC-1800型)にて、黒色度(L値)及び色相(a値、b値)を測定した。

(f) 着色力(塗料化時分散性); 試料0.5gと酸化チタン(石原産業社製R800)1.5gにヒマシ油1.3ccを加え、フーバー式マーラーで練り込んだ。この練り込んだサンプル2.0gにラッカー4.5gを加え、さらに練り込んだ後、これをミラーコート紙上に4milのアプリーケーターを用いて塗布した。乾燥後、色差計(東京電色社製カラーアナライザーTC-1800型)にて測定した。

(g) 耐酸化性試験; 試料を時計皿に入れて、通風型乾燥機(タバイエスベック製オープン PH-201型)にて、180℃、2時間乾燥して、(e)、(f)と同様の方法で、黒色度、色相および着色力を測定した。

(h) 鏡面反射率(塗膜の表面平滑性に伴う光沢性); スチレンアクリル系樹脂(TB-1000F)を(樹脂:トルエン=1:2)にて溶解した液を60g、熱処理後の試料10g、直径1mmのガラスビーズ90gを内容積140mlのビンに入れ、蓋をした後、ペイントシェーカー(トウヨウセイキ社製)にて30分混合した。これをガラス板上に4milのアプリーケーターを用いて塗布し、乾燥後、ムラカミ式GLOSS METER(GM-3M)にて60度の反射率を測定した。

[0063] [実施例1-2及び1-3、比較例1-1〜1-5]

表1-1に示すように各製造条件を変更した以外は、実施例1-1と同様の方法で複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子について、実施例1-1と同様に諸特性を評価した。結果を表1-2に示す。

[0064] [表1]

表 1-1

| | 混合金属塩水溶液 | | | | | 添加時間 分 | エアー酸化 温度 ℃ | 焼成 時間 hr |
|--------|--|--|--|---|----------------|-----------|------------------|----------------|
| | CoSO ₄ ·7H ₂ O 投入量(g) | CuSO ₄ ·5H ₂ O 投入量(g) | MnSO ₄ ·5H ₂ O 投入量(g) | Cr ₃ (SO ₄) ₂ ·H ₂ O 投入量(g) | 水溶液 温度 ℃ | | | |
| 実施例1-1 | 830 | 224 | 324 | 0 | 45 | 90 | 50 | 2 |
| 実施例1-2 | 492 | 179 | 256 | 0 | 45 | 90 | 50 | 2 |
| 実施例1-3 | 1124 | 156 | 211 | 0 | 45 | 90 | 50 | 2 |
| 比較例1-1 | 225 | 245 | 350 | 0 | 45 | 90 | 50 | 2 |
| 比較例1-2 | 830 | 0 | 0 | 0 | 45 | 90 | 50 | 2 |
| 比較例1-3 | 0 | 245 | 350 | 784 | 25 | 60 | 30 | 1 |
| 比較例1-4 | 742 | 202 | 0 | 0 | 50 | 60 | 50 | 2 |
| 比較例1-5 | 759 | 0 | 260 | 0 | 50 | 60 | 50 | 2 |

[0065] [表2]

表1-2

| | 各元素含有量 | | | | | | 平均 粒子径 μm | CV值 | BET m ² /g | 形状 | 吸油量 ml/100g | 初期 | | | | | | 耐酸化性試験後 | | | | | | 60° 反射率 | | | |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|---------------|-----------------|-----|--------------------------|----------|----------------|---------|------|------|------|------|------|---------|------|------|------|------|------|------------|----|---|---|
| | Co mass% mol | Cu mass% mol | Mn mass% mol | Cr mass% mol | Ca/Co mol比 | Mn/Co mol比 | | | | | | 黑色度及び色相 | | | 着色力 | | | 黑色度及び色相 | | | 着色力 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | L | a | b | L | a | b | L | a | b | L | a | b | | L | a | b |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例1-1 | 36.7 0.62 | 12.0 0.19 | 22.4 0.41 | 0.0 0.00 | 0.30 | 0.65 | 0.07 | 20 | 24.0 | 粒状 | 24 | 19.6 | -0.1 | -0.2 | 29.8 | -0.7 | -3.5 | 19.6 | 0.0 | -0.2 | 0.10 | 29.8 | -0.8 | -3.4 | 85 | | |
| 実施例1-2 | 31.5 0.53 | 13.4 0.21 | 25.0 0.46 | 0.0 0.00 | 0.39 | 0.85 | 0.06 | 20 | 27.1 | 粒状 | 26 | 19.8 | 0.0 | 0.1 | 30.6 | -0.6 | -3.6 | 19.8 | 0.0 | 0.0 | 0.10 | 30.6 | -0.5 | -3.7 | 80 | | |
| 実施例1-3 | 48.6 0.82 | 8.2 0.13 | 14.2 0.26 | 0.0 0.00 | 0.16 | 0.31 | 0.08 | 20 | 21.0 | 粒状 | 29 | 19.0 | -0.2 | -0.3 | 28.4 | -0.8 | -3.7 | 19.1 | -0.2 | -0.2 | 0.14 | 28.5 | -0.8 | -3.6 | 85 | | |
| 比較例1-1 | 13.2 0.22 | 18.3 0.30 | 38.6 0.67 | 0.0 0.00 | 1.36 | 2.97 | 0.12 | 50 | 36.1 | 不定 形状 | 52 | 20.3 | 0.2 | 0.3 | 33.0 | -1.0 | -4.4 | 20.2 | 0.3 | 0.2 | 0.17 | 32.9 | -0.9 | -4.3 | 65 | | |
| 比較例1-2 | 66.7 1.17 | 0.0 0.00 | 0.0 0.00 | 0.0 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 50 | 38.0 | 板状 | 50 | 22.8 | 0.5 | 0.7 | 38.7 | 0.5 | 0.8 | 23.2 | 0.6 | 0.8 | 0.42 | 39.2 | 0.6 | 0.9 | 50 | | |
| 比較例1-3 | 0.0 0.00 | 15.4 0.24 | 27.5 0.50 | 20.6 0.32 | - | - | 0.45 | 50 | 61.1 | 粒状 | 38 | 25.8 | 0.1 | 0.5 | 63.6 | -1.3 | -2.6 | 25.9 | 0.2 | 0.6 | 0.17 | 63.7 | -1.1 | -2.5 | 40 | | |
| 比較例1-4 | 51.8 0.88 | 17.1 0.27 | 0.0 0.00 | 0.0 0.00 | 0.31 | 0.00 | 0.35 | 60 | 8.4 | 板状 | 15 | 21.5 | 0.1 | 0.8 | 57.4 | 0.1 | 0.8 | 21.6 | 0.2 | 0.9 | 0.17 | 58.1 | 0.2 | 0.9 | 50 | | |
| 比較例1-5 | 53.0 0.90 | 0.0 0.00 | 20.0 0.36 | 0.0 0.00 | 0.00 | 0.40 | 0.12 | 50 | 39.1 | 板状 | 70 | 22.5 | 0.1 | 0.4 | 37.3 | 0.2 | 0.6 | 23.0 | 0.2 | 0.4 | 0.51 | 37.8 | 0.3 | 0.8 | 50 | | |

[0066] 表1-2から明らかなとおり、実施例の複合黒色酸化物粒子は、黒色度、色相、耐酸

化性および塗料化時の分散性、塗料を塗膜化したときの表面平滑性に優れている。なお表には示していないが、XRD測定の結果、実施例の複合黒色酸化物粒子は少なくともスピネル型又は逆スピネル型の結晶構造を有していることが確認された。

- [0067] これに比べ、比較例1-1の複合酸化物粒子は、銅／コバルト、マンガン／コバルトの比が大きいため不定形状粒子になり、着色力は優れているが、黒色度、色相、塗料を塗膜化したときの表面平滑性に劣っている。
- [0068] 比較例1-2の酸化物粒子は、銅、マンガンを添加しなかったので黒色度、色相が低下し、着色力も低下した。形状が板状になっているために塗料を塗膜化したときの表面平滑性が低下した。
- [0069] 比較例1-3のクロム、銅、マンガンの組成からなる複合酸化物粒子は、黒色度、着色力、塗料化したときの表面平滑性が劣っている。
- [0070] 比較例1-4のコバルト、銅の組成からなる複合酸化物粒子は、黒色度、色相、着色力、塗料化したときの表面平滑性に劣っている。
- [0071] 比較例1-5のコバルト、マンガンの組成からなる複合酸化物粒子は、黒色度、色相、着色力、塗料化したときの表面平滑性に劣っている。
- [0072] [実施例2-1]

硫酸コバルト7水塩830g、硫酸銅5水塩224g、硫酸マンガン5水塩324gを温度45℃、6リットルの水に投入、攪拌して溶解した。次に、この混合水溶液に苛性ソーダ1 mol/L水溶液7.1リットルを約90分かけて添加し、得られた水酸化物スラリーのpHが12になるように調整した。添加完了後の液温は50℃だった。調整が完了して30分後、液温を50℃に維持しながら、エアーを3リットル／分の割合で約2時間吹き込んだ。その後、反応液の攪拌を続け、約60分で85℃まで昇温し、その後1時間保持した。1時間保持後、生成した複合酸化鉄粒子スラリーに0.1 mol/Lのケイ酸ソーダ水溶液1.6リットルを60分かけて添加し、希硫酸を用いてpH7に調整し、60分攪拌混合した。その後、濾過、洗浄して、洗浄ケーキを80℃で10時間乾燥した。乾燥品を粉砕し、大気中で、600℃、2時間の焼成を行って、粒子径0.07 μm 、BET27 m^2/g の複合酸化鉄粒子を得た。得られた複合酸化物粒子について、以下に示す評価方法にて諸特性を評価した。結果を表2-2及び表2-3に示す。

[0073] <評価方法>

実施例1-1と同様に行った。但し、鏡面反射率の測定は20度で行った。

[0074] [実施例2-2]

硫酸コバルト7水塩830g、硫酸銅5水塩224g、硫酸マンガン5水塩324gを温度45℃、6リットルの水に投入、攪拌して溶解した。次に、0.1mol/Lケイ酸ソーダ1.6リットルを添加した。この混合水溶液に苛性ソーダ1mol/L水溶液7.1リットルを約90分かけて添加し、得られた水酸化物スラリーのpHが12になるように調整した。添加完了後の液温は50℃だった。調整が完了して30分後、液温を50℃に維持しながら、エアーを3L/分の割合で約2時間吹き込こんだ。その後、反応液の攪拌を続け、約60分で85℃まで昇温し、その後1時間保持した。1時間保持後、生成した複合酸化鉄粒子スラリーを濾過、洗浄して、洗浄ケーキを80℃で10時間乾燥した。乾燥品を粉砕し、大気中で、600℃、2時間の焼成を行って、粒子径0.07 μm 、BET26m²/gの複合酸化鉄粒子を得た。得られた複合酸化物粒子について、実施例1と同様に諸特性を評価した。結果を表2-2及び表2-3に示す。

[0075] [表3]

表 2-1

| | 混合金属塩水溶液 | | | | ケイ酸ソーダ添加 | | |
|--------|--|--|--|---------------------------|------------|-------------|--------------------------|
| | CoSO ₄ ·7H ₂ O 投入量(g) | CuSO ₄ ·5H ₂ O 投入量(g) | MnSO ₄ ·5H ₂ O 投入量(g) | 0.1mol/L ケイ酸ソーダ 添加量(L) | 時期 | 添加時間 (分) | 添加後の処理条件 |
| 実施例2-1 | 830 | 224 | 324 | 1.6 | 酸化反応終了後 | 60 | pH7に調整後、 固液分離 |
| 実施例2-2 | 830 | 224 | 324 | 1.6 | 他金属塩水溶液混合時 | 一括 | 苛性ソーダで中和後、 pH12に維持し酸化 |

表2-2

| | 各元素含有量 | | | | | | | | | | |
|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------|------------|------------|------------|
| | Co mass% | Cu mass% | Mn mass% | Si mass% | Co mol | Cu mol | Mn mol | 総mol | Co mol% | Cu mol% | Mn mol% |
| 実施例2-1 | 36.0 | 11.9 | 22.2 | 0.90 | 0.61 | 0.19 | 0.40 | 1.20 | 0.51 | 0.16 | 0.34 |
| 実施例2-2 | 36.1 | 11.8 | 22.1 | 0.95 | 0.61 | 0.19 | 0.40 | 1.20 | 0.51 | 0.15 | 0.34 |

表2-3

| | 平均粒子径 μm | CV値 | BET m ² /g | 初期 | | | 耐酸化性試験後 | | | ΔE | 20° 反射率 |
|--------|-------------|-----|--------------------------|---------|------|------|---------|------|------|------|------------|
| | | | | 黒色度及び色相 | | | 黒色度及び色相 | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | L | a | b | L | a | b | | |
| 実施例2-1 | 0.07 | 21 | 27 | 19.7 | -0.1 | -0.2 | 19.7 | -0.1 | -0.2 | 0.05 | 65 |
| 実施例2-2 | 0.07 | 22 | 26 | 19.8 | -0.1 | -0.3 | 19.8 | -0.1 | -0.4 | 0.05 | 70 |

[0078] 表2-3から明らかなとおり、実施例の黒色複合酸化物粒子は、初期及び耐酸化性試験後の黒色度及び色相に優れ、特に塗料を塗膜化した際の表面平滑性に優れている。なお表には示していないが、XRD測定の結果、実施例の複合黒色酸化物粒子は少なくともスピネル型又は逆スピネル型の結晶構造を有していることが確認された。

[0079] [実施例3-1]

硫酸コバルト7水塩830g、硫酸銅5水塩224g、硫酸マンガン5水塩324gを温度45°C、6リットルの水に投入、攪拌して溶解した。次に、この混合水溶液に苛性ソーダ1 mol/L水溶液7.1リットルを約90分かけて添加し、得られた水酸化物スラリーのpH

が12になるように調整した。添加完了後の液温は50℃だった。調整が完了して30分後、液温を50℃に維持しながら、エアーを3リットル／分の割合で約2時間吹き込んだ。その後、反応液の攪拌を続け、約60分で85℃まで昇温し、その後1時間保持した。1時間保持後、0.1mol/Lアルミン酸ナトリウム水溶液を4.5リットル60分かけて添加し、pH6に調整し、60分攪拌混合した。生成した複合酸化鉄粒子スラリーを濾過、洗浄して、洗浄ケーキを80℃で10時間乾燥した。乾燥品を粉碎し、大気中で、600℃、2時間の焼成を行って、粒子径0.07 μm 、BET24 m^2/g の複合酸化鉄粒子を得た。得られた複合酸化物粒子について、以下に示す評価方法にて諸特性を評価した。結果を表3-2及び表3-3に示す。

[0080] <評価方法>

実施例1-1と同様に行った。但し、鏡面反射率の測定は20度で行った。また、以下の方法で電気抵抗を測定した

電気抵抗; 試料10gをホルダーに入れ600 kg/cm^2 の圧力を加えて、25mm ϕ の錠剤型に成形後、電極を取り付け、150 kg/cm^2 の加圧状態で測定した。測定に使用した試料の厚さ、及び断面積と抵抗値から算出して複合酸化物粒子の電気抵抗値を求めた。測定条件は、25℃、55%RHであった。

[0081] [実施例3-2～3-3]

表3-1に示すように各製造条件を変更した以外は、実施例3-1と同様の方法で複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子について、実施例3-1と同様に諸特性を評価した。結果を表3-2及び表3-3に示す。

[0082] [表6]

表3-1

| | 混合金属塩水溶液 | | | 表面処理 | | | | | | | | |
|--------|--|--|--|-------------------|-------------|------|----------------|-------------|------|--------------|-------------|------|
| | CoSO ₄ ·7H ₂ O 投入量(g) | CuSO ₄ ·5H ₂ O 投入量(g) | MnSO ₄ ·5H ₂ O 投入量(g) | 0.1mol/L アルミン酸ソーダ | | | 0.1mol/L 珪酸ソーダ | | | 0.1mol/L リン酸 | | |
| | | | | 添加量 (L) | 添加時間 (分) | 調整pH | 添加量 (L) | 添加時間 (分) | 調整pH | 添加量 (L) | 添加時間 (分) | 調整pH |
| 実施例3-1 | 830 | 224 | 324 | 4.5 | 80 | 6 | - | - | - | - | - | - |
| 実施例3-2 | 830 | 224 | 324 | 3.2 | 60 | 9 | - | - | - | 2.5 | 60 | 7 |
| 実施例3-3 | 830 | 224 | 324 | 2.4 | 60 | 7 | 1.6 | 60 | 7 | - | - | - |

[0083] [表7]

表3-2

| | 各元素含有量 | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|------------|------------|---------------|---------------|
| | Co mass % | Cu mass % | Mn mass % | Al mass % | Si mass % | P mass % | Co mol | Cu mol | Mn mol | 総mol mol | Co mol% | Cu mol% | Mn mol% | Cu/Co mol比 | Mn/Co mol比 |
| 実施例3-1 | 34.0 | 11.8 | 21.9 | 2.8 | 0.0 | 0.0 | 0.58 | 0.19 | 0.40 | 1.16 | 0.50 | 0.16 | 0.34 | 0.32 | 0.69 |
| 実施例3-2 | 32.0 | 11.5 | 21.5 | 2.0 | 0.0 | 1.8 | 0.54 | 0.18 | 0.39 | 1.12 | 0.49 | 0.16 | 0.35 | 0.33 | 0.72 |
| 実施例3-3 | 32.7 | 11.8 | 22.2 | 1.5 | 0.9 | 0.0 | 0.55 | 0.19 | 0.40 | 1.14 | 0.48 | 0.16 | 0.35 | 0.33 | 0.73 |

[0084] [表8]

表3-3

| | 平均粒子径 μm | BET m^2/g | 電気抵抗 Ωcm | 初期 | | | 耐酸化性試験後 | | | ΔE | 20° 反射率 |
|--------|------------------------|------------------------------|---------------------------|---------|------|------|---------|------|------|------------|------------|
| | | | | 黒色度及び色相 | | | 黒色度及び色相 | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| L | a | b | L | a | b | | | | | | |
| 実施例3-1 | 0.06 | 22 | 3.0×10^5 | 19.7 | 0.1 | 0.1 | 19.7 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 60 |
| 実施例3-2 | 0.07 | 21 | 5.0×10^6 | 19.8 | 0.0 | 0.1 | 19.8 | 0.0 | 0.2 | 0.05 | 65 |
| 実施例3-3 | 0.07 | 28 | 1.0×10^5 | 19.9 | -0.1 | -0.2 | 19.9 | -0.1 | -0.2 | 0.05 | 70 |

[0085] 表3-3から明らかなとおり、実施例の黒色複合酸化物粒子は、黒色度、初期及び耐酸化性試験後の黒色度及び色相、塗料化時の分散性、塗料を塗膜化したときの表面平滑性に優れており、かつ電気抵抗が充分高い。なお表には示していないが、XRD測定の結果、実施例の複合黒色酸化物粒子は少なくともスピネル型又は逆スピネル型の結晶構造を有していることが確認された。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明に係わる黒色複合酸化物粒子は、より黒色度、耐酸化性、塗料化時の分散性、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性に優れていることから、塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用の黒色顔料として好適である。特に、ブラックマトリックス用着色組成物やプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等の前面板の黒色電極、遮光層形成用に好適である。また、このような黒色複合酸化物粒子を用いた黒色塗料により形成されたブラックマトリックスやプラズマディスプレイ、プラズマア

ドレス液晶は、黒色度、耐酸化性、焼成被膜の均一性や光沢性に優れるものである。

[0087] 特に、ケイ素を含む本発明の黒色複合酸化物粒子は、黒色度、色相及びその耐熱性の面で優れるのみならず、特に塗料化し、塗膜した際の塗膜の表面平滑性に優れている。このような黒色複合酸化物粒子を用いた黒色塗料により形成されたブラックマトリックスやプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶は、黒色度、色相及びその耐熱性、焼成被膜の均一性や光沢性に優れるものである。

[0088] また、粒子表面がAl化合物で被覆されている本発明の黒色複合酸化物粒子は、より黒色度、耐酸化性、塗料化時の分散性、該塗料を塗膜化した際の塗膜の表面平滑性に優れている。特に、電気抵抗が高いことからブラックマトリックス用着色組成物やプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶等の前面板の黒色電極、遮光層形成に好適である。また、このような黒色複合酸化物粒子を用いた黒色塗料により形成されたブラックマトリックスやプラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶は、黒色度、耐酸化性、焼成被膜の光沢性に優れるのみならず、高い電気抵抗を示すものである。

請求の範囲

- [1] コバルト、銅、及びマンガンの酸化物からなり、銅／コバルトのモル比が0.1～0.5であり、かつマンガン／コバルトのモル比が0.2～1.0であることを特徴とする複合黒色酸化物粒子。
- [2] スピネル型または逆スピネル型である請求の範囲第1項に記載の複合黒色酸化物粒子
- [3] 一次平均粒径が0.05～0.15 μm 、かつSEM観察による粒度分布における下記式(1)の変動係数CV値が40%以下である請求の範囲第1項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- $$\text{CV値}(\%) = (\text{SEM観察による粒径の標準偏差}(\mu\text{m})) / (\text{SEM観察による個数平均粒子径}(\mu\text{m})) \times 100 \quad (1)$$
- [4] BETによる比表面積が10～40 m^2/g である請求の範囲第1項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [5] 吸油量が40 $\text{ml}/100\text{g}$ 以下である請求の範囲第1項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [6] 更にケイ素を含み、かつケイ素の含有量が酸化物粒子全体に対して0.1～3質量%である請求の範囲第1項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [7] 色差計による反射率(20度)が40%以上である請求の範囲第6項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [8] 粒子表面にAl酸化物が被覆されている請求の範囲第1項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [9] 前記粒子表面の被覆中のAl含有量が、粒子全体に対して0.05～3質量%である請求の範囲第8項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [10] 前記粒子表面の被覆中に、P又はSi化合物を含有している請求の範囲第8項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [11] 前記粒子表面の被覆中のAlとPの総含有量が、粒子全体に対して0.1～6質量%である請求の範囲第10項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [12] 前記粒子表面の被覆中のAlとSiの総含有量が、粒子全体に対して0.1～6質量

%である請求の範囲第10項に記載の複合黒色酸化物粒子。

- [13] 電気抵抗が $1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上である請求の範囲第8項に記載の複合黒色酸化物粒子。
- [14] 請求の範囲第1項に記載の複合黒色酸化物粒子を含有する黒色塗料。
- [15] 請求の範囲第14項に記載の黒色塗料により形成されたブラックマトリックス。
- [16] 請求の範囲第1項に記載の複合黒色酸化物粒子の製造方法であって、
コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調整した金属塩混合水溶液と、
水酸化アルカリとを中和混合し、得られた金属水酸化物スラリーをpH10～13に維持して、温度40℃超、60℃以下で酸化して前駆体スラリーを得て、得られた前駆体スラリーを80～150℃にて熟成し、固液分離後、温度400～700℃、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とする複合黒色酸化物粒子の製造方法。
- [17] 請求の範囲第6項に記載の複合黒色酸化物粒子の製造方法であって、
コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調製した金属塩混合水溶液と、
水酸化アルカリとを中和混合し金属水酸化物スラリーを得て、
得られた金属水酸化物スラリーをpH10～13に維持しながら酸化し前駆体スラリーを得て、
得られた前駆体スラリーに水可溶性ケイ酸塩の水溶液を添加してpH6～10に調整し、固液分離後、温度400～700℃で熱処理することを特徴とする複合黒色酸化物粒子の製造方法。
- [18] 請求の範囲第6項に記載の複合黒色酸化物粒子の製造方法であって、
コバルト、銅、マンガンの水溶性塩および水可溶性ケイ酸塩の水溶液を用いて調製した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し金属水酸化物スラリーを得て、
得られた金属水酸化物スラリーをpH10～13に維持しながら酸化し前駆体スラリーを得て、
得られた前駆体スラリーを固液分離後、温度400～700℃で熱処理することを特徴とする複合黒色酸化物粒子の製造方法。
- [19] 請求の範囲第8項に記載の複合黒色酸化物粒子の製造方法であって、

コバルト、銅、およびマンガンの水溶性塩を用いて調製した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し金属水酸化物スラリーを得て、

得られた金属水酸化物スラリーをpH10〜13に維持して、温度40℃超、60℃以下で酸化し前駆体スラリーを得て、

得られた前駆体スラリーを80〜150℃にて熟成した後、水可溶性アルミニウム塩水溶液を添加してpH5〜9に調整した後、固液分離し、温度400〜700℃、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とする複合黒色酸化物粒子の製造方法。

[20] 請求の範囲第10項に記載の複合黒色酸化物粒子の製造方法であって、

コバルト、銅、およびマンガン水溶性塩を用いて調製した金属塩混合水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し金属水酸化物スラリーを得て、

得られた金属水酸化物スラリーをpH10〜13に維持して、温度40℃超、60℃以下で酸化し前駆体スラリーを得て、

得られた前駆体スラリーを80〜150℃にて熟成した後、水可溶性アルミニウム塩の水溶液を添加し、続いて水可溶性リン化合物水溶液又は水可溶性ケイ素化合物水溶液を添加してpH6〜10に調整した後、固液分離し、温度400〜700℃、1時間超、3時間以下で熱処理することを特徴とする複合黒色酸化物粒子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G51/00, C09D201/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G1/00-57/00, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2002-20119 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none) | 1-20 |
| A | JP 09-237570 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 09 September, 1997 (09.09.97), Full text (Family: none) | 1-20 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 January, 2005 (11.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl7 C01G 51/00、C09D201/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl7 C01G1/00-57/00、C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 2002-20119 A (三井金属鉱業株式会社) 2002.01.23 全文 (ファミリーなし) | 1-20 |
| A | JP 09-237570 A (大日精化工業株式会社) 1997.09.09 全文 (ファミリーなし) | 1-20 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416